



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁷ : C10M 175/00, 175/02, C11B 1/10, 3/00, 7/00, B01D 11/04 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 00/52118 |
| | | | (43) Date de publication internationale: 8 septembre 2000 (08.09.00) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00508 | | (81) Etats désignés: CA, ID, JP, KR, MX, NO, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (22) Date de dépôt international: 1er mars 2000 (01.03.00) | | | |
| (30) Données relatives à la priorité: 99/02558 2 mars 1999 (02.03.99) FR | | Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues. | |
| (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, Rue De La Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR). | | | |
| (72) Inventeurs; et | | | |
| (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SCHRIVE, Luc [FR/FR]; 13, rue de Pierrelatte, F-30130 Pont Saint Esprit (FR). SARRADE, Stéphane [FR/FR]; 5, rue Du Canau, F-34000 Montpellier (FR). GOURGOUILLON, Didier [FR/FR]; 1, Rue du Stade, F-30220 Saint-Laurent D'Aigouze (FR). | | | |
| (74) Mandataire: AUDIER, Philippe; Brevatome, 3, rue Du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR). | | | |

(54) Title: METHOD FOR TREATING AN OIL USING A LIQUID IN A SUPERCRITICAL STATE

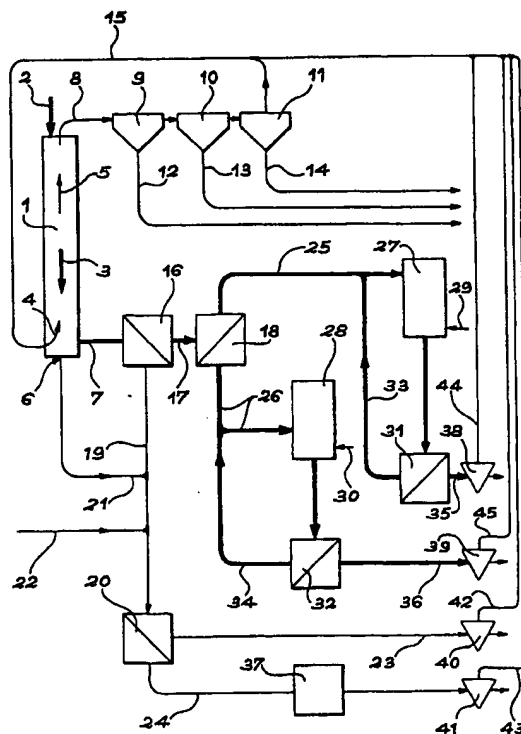
(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE HUILE UTILISANT UN FLUIDE A L'ETAT SUPERCRITIQUE

(57) Abstract

The invention relates to a method for treating an oil using a liquid in a supercritical state. The invention relates more specifically to a method for refining an oil in order to separate the pollutants therefrom and to recover a refined oil. The inventive method makes it possible to treat organic, biological and mineral oils and can be used to re-refine petroleum oils, especially used engine oils, using CO₂ in a supercritical state. The inventive method essentially comprises an initial stage, wherein the oil is brought into contact with a liquid in a supercritical state in order to separate a light fraction, a heavy fraction and an intermediate majority fraction, followed by treatment of the intermediate fraction in separation and/or reaction stages, whereby said stages are carried out in the presence of the liquid in a supercritical state.

(57) Abrégé

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une huile utilisant un fluide à l'état supercritique. Plus précisément, l'invention est relative à un procédé de raffinage d'une huile afin d'en séparer les polluants et de récupérer une huile raffinée. Le procédé selon l'invention permet de traiter aussi bien des huiles organiques, biologiques que minérales et s'applique, en particulier, au re-raffinage des huiles pétrolières et notamment des huiles moteurs usagées et utilisant du CO₂ à l'état supercritique. Le procédé de l'invention comprend essentiellement une étape initiale de mise en contact de ladite huile avec un fluide à l'état supercritique, afin de séparer une fraction légère, une fraction lourde, et une fraction intermédiaire majoritaire; puis le traitement de ladite fraction intermédiaire dans des étapes de séparation et/ou de réaction, lesdites étapes étant toutes réalisées en présence dudit fluide à l'état supercritique.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroon | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE HUILE
UTILISANT UN FLUIDE A L'ETAT SUPERCRITIQUE

DESCRIPTION

5

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une huile utilisant un fluide à l'état supercritique.

10 Plus précisément, l'invention est relative à un procédé de raffinage d'une huile afin d'en séparer les polluants et de récupérer une huile raffinée.

Le procédé selon l'invention permet de traiter aussi bien des huiles organiques, biologiques que minérales et s'applique, en particulier, au
15 re-raffinage des huiles pétrolières et notamment des huiles moteurs usagées et utilisant du CO₂ à l'état supercritique.

Le domaine technique de l'invention peut être défini comme celui du traitement des huiles afin
20 d'en éliminer les polluants et d'obtenir une huile raffinée et des composés intéressants.

Le raffinage des huiles, en particulier des huiles pétrolières, fait essentiellement appel à des opérations de distillation et des étapes catalysées,
25 telles que l'hydrogénation catalytique.

La distillation peut être une distillation sous vide ou atmosphérique.

Lorsque des gaz sont utilisés à moyenne ou forte pression, il s'agit en général des alcanes légers
30 et de l'hydrogène.

Les résidus lourds sont traités par le propane pour faire précipiter les asphaltes et les résines.

En ce qui concerne l'hydrogénation catalytique, le milieu réactionnel est le plus souvent constitué d'hydrocarbures légers en phase gazeuse ou supercritique.

5 L'intérêt est d'effectuer la réaction dans une phase extrêmement fluide qui favorise la mobilité des espèces par diffusion et par convection auprès du catalyseur. L'inconvénient est de travailler dans un milieu peu concentré en produits lourds, dont la
10 concentration maximale est de l'ordre de quelques pour cent et dans des conditions opératoires extrêmement sévères, par exemple à une température jusqu'à 400°C et jusqu'à 700 bars.

Les procédés classiques de raffinage
15 impliquent ainsi des étapes de compression-détente et recompression, par exemple une distillation sous vide à 0,03 bar suivie d'une hydrogénation catalytique sous une pression élevée, qui sont fort préjudiciables au rendement énergétique global du procédé.

20 Les gaz à moyenne ou forte pression peuvent être utilisés dans ces procédés de raffinage, mais il s'agit en général d'alcane légers, comme on l'a indiqué plus haut, pour l'hydrotraitement. Les résidus lourds peuvent ainsi être traités par le propane pour
25 faire précipiter les asphaltes et les résines. Outre l'opération d'hydrotraitement, lorsqu'un composé est utilisé en phase supercritique dans ce type de raffinage, il est généralement mis en œuvre dans une étape d'extraction des résidus de distillation par le
30 pentane, comme dans le procédé « ROSE ».

Au niveau du laboratoire, des essais d'extraction ont été menés sur des huiles moteurs usagées avec du propane et du butane supercritique,

mais ils n'ont présenté qu'un intérêt limité au regard de la médiocre qualité de l'huile finale obtenue.

L'utilisation d'autres fluides à l'état supercritique dans le domaine pétrolier est également mentionné dans la littérature. Ainsi, l'utilisation de CO₂ sous pression dans l'industrie du pétrole est largement connue et décrite depuis les années soixante. En effet, la récupération assistée par un gaz sous pression permet de chasser le brut emprisonné dans les roches poreuses et ainsi d'augmenter le rendement de production des puits. D'autre part, la littérature mentionne l'utilisation de CO₂ supercritique à faible pression (200 bars) pour fractionner sélectivement les composés aromatiques des alcanes. Le désasphaltage des bruts peut s'effectuer à haute pression et température moyenne (45°C), grâce à l'effet de démixtion créé par la solubilisation du CO₂ dans la phase huile.

Par ailleurs, une étape de filtration assistée par un fluide supercritique, notamment le CO₂ a été décrite dans la demande de brevet français 97/04619.

En ce qui concerne les procédés de raffinage, l'hydrogénation catalytique en présence de CO₂ a déjà été décrite dans la littérature. La réaction s'effectue aussi en phase supercritique avec des catalyseurs solides classiques, par exemple dans le cas de l'hydrogénation d'une huile alimentaire, ou bien avec des métaux complexés dans le CO₂, ces métaux ayant une activité catalytique connue.

L'étude qui précède montre que les procédés de traitement des huiles connus, même lorsqu'ils font intervenir un fluide supercritique, présentent un certain nombre d'inconvénients parmi lesquels on peut citer les problèmes liés à la sécurité, dus aux risques

d'incendie causés par la mise en œuvre dans le procédé de composés fortement inflammables, tels que les alcanes légers, et une mauvaise optimisation de l'énergie, notamment de l'énergie de pression, due à l'utilisation de conditions de température et/ou de pression extrêmes dans une ou plusieurs étapes du procédé et aux variations importantes de cette température et de cette pression au cours du procédé, comportant, par exemple, des étapes successives réalisées sous vide, puis sous pression élevée.

Il existe donc un besoin pour un procédé de traitement d'une huile qui ne présente pas les inconvénients des procédés existants et qui permette, entre autres, de traiter une huile avec un rendement énergétique élevé, dans de bonnes conditions de sécurité, en générant une faible quantité de résidus et de polluants.

Ce procédé doit être, en outre, fiable, économique et susceptible de s'appliquer à une grande variété d'huiles.

Le but de l'invention est de fournir un procédé de traitement d'une huile qui réponde, entre autres, à l'ensemble des besoins mentionnés ci-dessus, qui ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des procédés de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de traitement d'une huile, comprenant une étape initiale de mise en contact de ladite huile avec un fluide à l'état supercritique, afin de séparer une fraction légère, une fraction lourde et une fraction intermédiaire majoritaire ; puis le traitement de

ladite fraction intermédiaire dans des étapes de séparation et/ou de réaction, lesdites étapes étant toutes réalisées en présence dudit fluide à l'état (en phase) supercritique.

5 Du fait de la mise en œuvre du fluide à l'état supercritique dans toutes les étapes du procédé, un gain énergétique global important est obtenu grâce au procédé de l'invention.

10 Ce gain est également dû au fait que les mêmes conditions opératoires ou des conditions opératoires quasi-constantes sont généralement mises en œuvre dans l'ensemble du procédé, c'est-à-dire lors de l'étape initiale et des étapes de traitement ultérieures, ce qui évite les variations de température
15 et de pression et optimise l'énergie.

Par ailleurs, les opérations de transfert de l'huile à l'état liquide depuis l'étape initiale, et d'une étape de traitement à l'autre sont facilitées, et sont réalisées à un moindre coût énergétique du fait de
20 la viscosité réduite du liquide transféré tout au long du procédé.

A titre d'exemple, lorsque le fluide à l'état supercritique est du CO_2 , la dissolution de 15 % en masse de CO_2 dans la phase liquide va entraîner
25 une augmentation du volume total d'un facteur d'approximativement 1,15, mais dans le même temps, un abaissement de la viscosité d'un facteur 4 à 5.

Les conditions opératoires constantes dépendent du fluide à l'état supercritique utilisé et
30 sont, à titre d'exemple, de 50 à 350 bars et de 40 à 200°C, de préférence de 150 à 200 bars et de 60 à 150°C, de préférence encore de 60 à 120°C, dans le cas où le fluide supercritique est le CO_2 .

L'utilisation des mêmes conditions opératoires du début à la fin du procédé permet d'éviter les étapes de compression, détente, décompression inhérentes aux procédés classiques.

5 Les conditions opératoires quasi-constantes sont généralement celles régnant dans l'étape initiale.

Selon l'invention, l'étape initiale de mise en contact est une étape d'extraction liquide-fluide à l'état supercritique qui est, de préférence, réalisée
10 dans une colonne à contre-courant.

Lors de cette opération, comme également dans les autres opérations mises en œuvre dans le procédé de l'invention, se produisent essentiellement deux phénomènes : d'une part, l'extraction en phase
15 supercritique et, d'autre part, la solubilisation d'un gaz sous pression dans la phase liquide, il en résulte la solubilisation et l'extraction des composés les plus légers dans la phase supercritique et un abaissement du pouvoir solvant de l'huile vis-à-vis des composés les
20 plus lourds, ce qui entraîne leur décantation et leur précipitation au fond de ladite colonne à contre courant.

Selon l'invention, l'étape ou les étapes de distillation des procédés classiques de raffinage des
25 huiles fluides est(sont) remplacée(s) par une étape d'extraction au CO₂ qui est nettement plus avantageuse pour la consommation en énergie.

Cette étape est généralement réalisée aux pressions et températures déjà mentionnées ci-dessus et
30 non pas sous vide comme pour les opérations de distillation de l'art antérieur, de ce fait, aucune recompression n'est nécessaire à l'issue de cette étape.

Selon l'invention, la fraction dite intermédiaire, qui est généralement la fraction majoritaire de l'huile est ensuite traitée tout d'abord par filtration, généralement par filtration tangentielle monophasique. Une telle opération de filtration monophasique est décrite, par exemple, dans la demande de brevet français 97 04619.

Cette opération met à profit l'abaissement de la viscosité due à la solubilisation du gaz sous pression dans l'huile provoquant une fluidification du milieu huileux. Cette filtration monophasique permet, à titre d'exemple, dans le cas du traitement d'huiles pétrolières, telles que des huiles moteurs usagées, de retenir notamment les métaux et les asphaltènes qui n'ont pas été précipités lors de l'étape initiale d'extraction.

Selon l'invention, le rétentat issu de ladite filtration tangentielle monophasique est soumis à une filtration biphasique, après addition de fluide à l'état supercritique en excès, moyennant quoi on obtient à l'issue de cette opération de filtration biphasique, en tant que concentrat un résidu très visqueux ou solide et, en tant que perméat, un liquide de forte viscosité purifié.

Par « forte viscosité », on entend généralement une viscosité supérieure ou égale à 120 cSt à 40°C.

Cette opération de filtration biphasique est une étape importante du procédé selon l'invention et elle met également à profit l'abaissement de la viscosité du liquide traité lors de cette étape.

De manière surprenante, il a été remarqué, lors de cette étape, que le perméat était constitué uniquement de la phase liquide contenant peu de fluide

(tel que du CO₂), à savoir généralement de 15 à 20 %, alors que le mélange biphasique du rétentat en contient généralement de 80 à 95 %.

Ce résultat est inattendu, en effet, on
5 aurait pu logiquement s'attendre à ce que tous les composés légers se retrouvent en même proportion de part et d'autre de la membrane. Ce n'est absolument pas le cas. Ainsi, la filtration biphasique selon l'invention est particulièrement bénéfique, puisque
10 l'énergie nécessaire au recyclage du fluide, tel que le CO₂, reste faible et correspond à la proportion effectivement dissoute et non à la proportion totale présente dans le rétentat.

En d'autres termes, lorsque le mélange (qui
15 constitue le rétentat) véhiculé sur la membrane est composé de 80 à 95 % de fluide, tel que le CO₂, il serait logique que le perméat présente les mêmes proportions, ou même contienne une proportion plus élevée de fluide, tel que le CO₂, qui est le composé de
20 plus petite taille du mélange. En réalité, le perméat est constitué d'une monophasé liquide huileuse ne contenant que 15 à 20 % de CO₂ se trouvant sous forme dissoute. Cet effet inattendu rend la filtration biphasique énergétiquement rentable. Cet effet
25 inattendu n'est ni suggéré, ni mentionné dans l'art antérieur.

L'addition de fluide à l'état supercritique en excès avant la filtration biphasique est généralement nécessaire pour conduire effectivement à
30 la présence de deux phases au niveau de la membrane : à savoir généralement une phase constituée du fluide en phase supercritique, et une phase constituée du mélange huile et polluants.

Par excès de fluide à l'état supercritique, on entend généralement que le fluide à l'état supercritique est en une quantité supérieure à la quantité effectivement dissoute au sein de la phase
5 liquide lorsque celle-ci se trouve à l'équilibre thermodynamique avec la phase supercritique en contact.

La perméation d'une phase exclusivement liquide huileuse, alors même que le réténat est constitué d'un mélange biphasique majoritaire, est donc
10 le premier effet inattendu de l'opération de filtration biphasique du procédé selon l'invention.

Le second effet inattendu de cet étape de filtration biphasique est le fait que l'on obtient en tant que concentrat un résidu très visqueux,
15 généralement solide et « sec », par exemple de type bitume.

Le résidu, par exemple de type bitumineux obtenu lors de la filtration biphasique, correspond généralement à une concentration du réténat de 10 à
20 100 fois, de préférence de 20 à 60 fois.

L'obtention d'un tel résidu constitue l'un des avantages supplémentaires du procédé selon l'invention, en effet ce résidu contient la quasi totalité des composés polluants, par exemple des métaux
25 présents à l'origine dans l'huile traitée, telle qu'une huile moteur usagée.

Ces résidus sont stabilisés, en effet, les composés polluants sont enrobés dans une matrice extrêmement stable et l'ensemble peut être considéré
30 comme étant chimiquement et physiquement inerte et stable dans les conditions atmosphériques ambiantes.

Le résidu, par exemple de type bitumineux, peut être valorisé par des filières classiques et

réutilisé pour la fabrication de routes, joints et autres.

Généralement, le résidu est soumis à une détente afin de séparer le fluide, tel que le CO₂, qu'il contient, en vue de son recyclage.

Le perméat issu de cette opération de filtration biphasique est récupéré. Il s'agit, par exemple dans le cas du traitement d'une huile pétrolière, d'un produit de type « Bright stock », d'une viscosité généralement supérieure ou égale à 120 cSt à 40°C.

De même que le résidu, ce perméat est généralement soumis à une détente afin de séparer le fluide tel que le CO₂, qu'il contient, en vu de son recyclage vers l'étape initiale.

Parallèlement, le perméat issu de l'opération de filtration tangentielle monophasique et qui comprend essentiellement les composés intermédiaires de l'huile est soumis à une opération de nanofiltration.

Le terme « nanofiltration » a la signification généralement connue dans ce domaine de la technique : c'est-à-dire qu'il s'agit d'une filtration réalisée sur une membrane organique ou minérale - de préférence minérale dans le procédé de l'invention - dont le diamètre de pore est généralement de 0,5 à 3 nm.

Cette nanofiltration des composés intermédiaires a essentiellement pour but de les séparer en fonction de leur masse molaire moyenne qui varie, par exemple, de 200 à 600 g.mol⁻¹.

Le rétentat issu de cette opération de nanofiltration comprend essentiellement les composés intermédiaires de moyenne viscosité qui sont aussi les

plus lourds et qui ont la température d'ébullition la plus élevée.

Par moyenne viscosité, on entend généralement que cette fraction a une viscosité de l'ordre de 50 à 80 cSt à 40°C. Ainsi, dans le cas d'une huile pétrolière, cette fraction correspond aux coupes pétrolières obtenues classiquement par distillation dont la viscosité est la plus élevée.

Le perméat de cette opération de nanofiltration comprend essentiellement les composés intermédiaires de faible viscosité, par faible viscosité, on entend généralement que cette fraction a une viscosité de l'ordre de 20 cSt à 40°C.

Ledit rétentat et ledit perméat, en provenance de l'opération de nanofiltration, sont ensuite soumis à une opération de raffinage ou de purification comprenant, par exemple, une adsorption sur des particules solides, par exemple, sur des terres activées, ou un traitement catalytique, de préférence une hydrogénation catalytique ou hydoraffinage.

Selon l'invention, cette étape est une étape réalisée en milieu biphasique en présence de fluide à l'état supercritique, qui met en œuvre une phase solide et une phase liquide, au lieu de trois phases, à savoir une phase solide, une phase liquide (adsorbée ou non) et une phase gazeuse, dans les procédés classiques.

Ainsi, par exemple, le liquide est fluidifié par le fluide, tel que le CO₂ dissous, qui contient lui-même l'hydrogène cosolubilisé. Cela signifie qu'en l'absence du fluide, tel que le CO₂, il est impossible de dissoudre l'hydrogène et donc de réaliser directement l'hydrogénation en phase liquide.

La phase liquide contient un mélange de fluide, tel que le CO₂ et d'hydrogène solubilisé dans les proportions requises, à savoir, par exemple, de 5 à 80 % molaire, de préférence de 7 à 50 % molaire.

5 L'hydrogène solubilisé est directement en contact avec les molécules de l'huile à traiter, par exemple les molécules d'hydrocarbure, afin de réaliser la réaction chimique, telle que l'hydrogénation, au contraire de ce qui se passe lorsque l'hydrogène est
10 sous forme gazeuse.

La réaction des molécules les unes avec les autres sur le catalyseur s'en trouve ainsi grandement accélérée. Les conditions opératoires de température et de pression de cette étape de traitement catalytique
15 sont, en outre, beaucoup moins contraignantes que lorsque ces réactions ont lieu dans la phase supercritique.

Enfin, un autre avantage de cette opération est qu'elle est effectuée sur des composés
20 intermédiaires préalablement filtrés. De ce fait, les composés sont exempts des « poisons » métalliques qui abrègent la durée de vie des catalyseurs, puisque les métaux ont été auparavant retenus lors de l'étape de filtration monophasique et éventuellement lors de
25 l'étape de nanofiltration.

A l'issue du traitement catalytique, le catalyseur est séparé par filtration, puis éventuellement recyclé dans l'étape de traitement catalytique.

30 Cette filtration est généralement une microfiltration et a pour but essentiel de séparer les fines de catalyseurs de l'huile raffinée issue du traitement catalytique.

Les fines de catalyseur séparées sont renvoyées dans les étapes de traitement catalytique, par exemple, d'hydrogénation catalytique ou de raffinage.

5 Ce catalyseur se trouve contenu dans le rétentat de ces opérations de filtration du catalyseur par filtration, et ce rétentat issu de la filtration est ainsi recyclé avec le catalyseur vers le traitement catalytique.

10 Le perméat obtenu dans ces opérations de filtration du catalyseur est formé d'une huile raffinée de faible viscosité, c'est-à-dire généralement de 20 à 40 cSt à 40°C ou de moyenne viscosité, c'est-à-dire généralement de 40 à 80 cSt à 40°C ; ces huiles
15 constituent le produit final du procédé selon l'invention.

Ce produit final, ou fraction principale valorisée, qui est en fait formée par l'ensemble des fractions intermédiaires traitées et raffinées
20 correspond sensiblement à une huile de base dépolluée, par exemple, débarrassée des composés métalliques, et qui représente généralement de 85 à 95 % de la masse de la charge initiale d'huile.

L'huile raffinée de faible ou de moyenne
25 viscosité est généralement soumise à une détente, afin de séparer le fluide, tel que le CO₂ qu'elle contient, en vue de son recyclage vers l'étape initiale.

Par ailleurs, la fraction lourde, issue de l'étape initiale de séparation, est séparée par
30 décantation, précipitation sous l'action de la gravité, au fond de ladite colonne d'extraction à contre courant.

Cette fraction lourde comprend généralement les composés les plus lourds, tels que les goudrons et les solides.

La fraction lourde est évacuée du fond de la colonne, de préférence en continu, et elle peut être éventuellement mélangée au rétentat de la filtration tangentielle monophasique pour subir la filtration biphasique.

De même, la fraction légère extraite de l'huile issue de l'étape initiale de séparation, est généralement traitée par des détentes successives pour séparer les composés légers de l'huile, tandis que le fluide, tel que le CO₂ récupéré, est recyclé vers l'étape initiale du procédé après avoir été reconditionné à l'état supercritique. Les détentes successives peuvent être, par exemple, au nombre de 1 à 3.

L'huile traitée par le procédé de l'invention peut être quelconque et peut être choisie parmi les huiles aussi bien organiques que minérales. Par huile ou produit huileux selon l'invention, on entend généralement des produits composés majoritairement de triglycérides, ou bien d'hydrocarbures aromatiques, naphténiques ou paraffiniques, de produits glycolés, d'esters de glycol seuls ou en mélanges ou de tout autre solvant organique.

Ces produits peuvent contenir de l'eau à des concentrations variables, par exemple, de 0 à 80 %, de préférence de 0 à 50 %.

Cette huile organique peut être choisie parmi ces huiles organiques végétales, et les huiles animales.

Les huiles organiques végétales sont choisies généralement parmi les huiles triglycéridiques, telles que l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile de colza, l'huile de maïs, 5 l'huile d'olive, l'huile de coprah, l'huile de palme, et les huiles non triglycéridiques, telles que l'huile de jojoba.

Les huiles organiques animales sont choisies généralement parmi les huiles de poissons, de 10 mammifères marins, de mammifères terrestres, tels que les huiles de bœuf, de porc ou de mouton, etc.

L'huile traitée par le procédé de l'invention est de préférence une huile minérale comprenant des produits pétroliers, de préférence 15 encore il s'agit d'une huile moteur usagée.

Le procédé selon l'invention est alors défini comme étant un procédé de re-raffinage d'huiles moteurs usagées, le but d'un tel procédé étant de débarrasser l'huile des fractions légères ou essences 20 (c'est-à-dire de « désessencier » l'huile) et des polluants : asphaltènes, métaux, solides qu'elles contient, afin de récupérer une huile ou des huiles raffinée(s) éventuellement réutilisable(s).

Le fluide à l'état supercritique est 25 généralement choisi parmi le CO₂, le N₂O, le SF₆ et les autres composés gazeux, non totalement miscibles dans la phase liquide huileuse.

Le fluide préféré est le CO₂, en particulier lorsque l'on réalise le traitement d'une 30 huile comprenant des produits pétroliers, telle qu'une huile moteur usagée.

En effet, par rapport aux procédés de raffinage classique, la sécurité du procédé de l'invention est ainsi améliorée du fait de la

diminution des risques d'incendie, grâce à la présence permanente dans toutes les étapes du procédé d'un composé ni carburant, ni combustible, tel que le CO_2 . Celui-ci peut également remplacer les alcanes légers habituellement mis en œuvre dans certaines étapes du raffinage avec la même influence positive sur la sécurité du procédé.

Le fluide supercritique, tel que le CO_2 , peut être utilisé seul ou bien au moins un composé solvant peut être ajouté au fluide supercritique.

Ledit composé solvant est choisi, par exemple, parmi les alcools de 1 à 5 atomes de carbone, les cétones, telles que l'acétone, les alcanes de 1 à 5 atomes de carbone, les alcènes de 2 à 5 atomes de carbone, les composés aromatiques de 6 à 10 atomes de carbone et, de manière générale, parmi tous les composés miscibles à la solution de liquide sous pression constituée par l'huile et le fluide supercritique.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif et faisant référence aux dessins joints.

La figure 1 est un schéma du procédé selon l'invention.

La figure 2 est un graphique montrant l'évolution de la densité de flux D en $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (courbe en traits pointillés) et de la viscosité - en mPa.s (courbe en trait plein) d'une huile usagée, en fonction du facteur de concentration F_{cv} , au cours d'une opération de concentration comprenant une filtration monophasique (à gauche de la verticale en trait mixte), puis une filtration biphasique (à droite de la verticale en trait mixte).

Sur la figure 1, on a représenté de manière schématique, différentes étapes du procédé selon l'invention, ainsi que l'installation pour la mise en œuvre de ce procédé.

5 Sur cette figure, des traits gras indiquent la chaîne de traitement suivie par les composés intermédiaires majoritaires que l'on souhaite raffiner et récupérer.

Dans ce qui suit, le procédé selon
10 l'invention est décrit de manière plus précise pour le traitement d'une huile de type huile minérale, mettant en œuvre du CO₂ supercritique, mais il est bien évident que, comme on l'a déjà mentionné plus haut, le procédé selon l'invention peut être appliqué au traitement de
15 tous types d'huiles mettant en œuvre divers fluides supercritiques.

Les conditions opératoires régnant dans l'ensemble du procédé seront choisies en fonction de l'étape la plus contraignante à réaliser : à savoir,
20 l'extraction en colonne à contre-courant dans le cas où l'on utilise ce mode de séparation.

Cette étape est régie par des contraintes hydrodynamiques impératives : il faut en effet que les phases en présence puissent se croiser dans la colonne,
25 sans provoquer le phénomène d'engorgement.

Pour cela, il est connu que la différence de masse volumique des phases doit être supérieure à 250 kg.m⁻³. En conséquence, il faut adapter les autres étapes aux mêmes conditions opératoires. Les conditions
30 de pression et température des différentes étapes du procédé de l'invention sont décrites dans ce qui suit.

La mise en contact des deux phases, à savoir, d'une part, une phase liquide comprenant essentiellement l'huile et, d'autre part, une phase

supercritique comprenant essentiellement du CO₂ est réalisée dans la colonne à contre-courant (1). Dans cette colonne, l'huile à traiter est introduite en tête (2), et circule de manière descendante (3) dans la
5 colonne, tandis que le fluide supercritique, par exemple le CO₂, est introduit au pied de cette colonne (4) et circule de manière ascendante (5).

Le fonctionnement optimal de la colonne se situe généralement à une pression de 100 bars à
10 300 bars pour une température de 40 à 150°C, de préférence la pression est de 150 à 200 bars et la température de 60°C à 120°C.

La masse volumique du CO₂ pur est alors proche de 600 à 700 kg.m⁻³, créant une différence de
15 masse volumique entre la phase liquide riche en huile, et la phase supercritique, riche en CO₂, proche de 250 à 300 kg.m⁻³.

La décantation ou précipitation des composés ou résidus lourds, tels que goudrons,
20 particules solides, est réalisée naturellement par gravité, tout au long de la colonne. Ces composés lourds, tels que des particules solides se déposent au fond de la colonne et sont évacués en continu (6) pendant que les composés dits composés
25 « intermédiaires » sont soutirés au milieu du décanteur inférieur (7).

L'extraction des composés aromatiques et des composés légers, c'est-à-dire dont le nombre d'atomes de carbone est généralement inférieur à 14, se
30 produit tout au long de la colonne et plus particulièrement dans la partie supérieure de celle-ci (5). La température et la pression sont les mêmes que celles décrites plus haut dans le cadre de la mise en

contact des phases. Le paramètre important est le rapport des débits de CO₂ et d'huile.

Ce rapport varie classiquement de 1 à 50, de préférence de 3 à 10.

5 Pour un rapport de débits CO₂ sur huile égal à 10 et avec un garnissage intérieur convenablement choisi (par exemple de type Sulzer® BX), le débit spécifique de l'huile sera proche de 3 000 kg.h⁻¹.m⁻².

10 La colonne à contre-courant peut être équipée ou non d'une zone de reflux thermique en tête dont le but est de concentrer les fractions les plus légères.

15 Les composés légers et aromatiques sont évacués en tête de colonne (8) et sont soumis à une séparation étagée dans des séparateurs (9, 10, 11).

20 La séparation étagée permet d'abaisser par une succession d'étapes, par exemple en trois étapes (9, 10, 11), la masse volumique du CO₂. Cet abaissement de la masse volumique peut être réalisé par une série de détentes concomitantes à un réchauffage, ou bien uniquement par réchauffage de la phase supercritique.

On récupère chronologiquement dans chacun des trois séparateurs :

25 - les composés les plus lourds (12), c'est-à-dire ayant un nombre d'atomes de carbone de 11 à 14, lorsque la masse volumique du CO₂ atteint 400 kg.m⁻³ ; puis

30 - les composés de 7 à 11 atomes de carbone (13) pour une masse volumique de l'ordre de 250 kg.m⁻³ ; enfin

- les composés légers, dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à C7 (14), lorsque la

masse volumique est de 150 kg.m^{-3} , ainsi que la majorité des composés aromatiques.

L'eau démixe au niveau du premier séparateur et est évacuée avec les produits C11 à C14 (12).

En outre, ces extraits seront plus riches en composés aromatiques. Ceci est intéressant car on enrichit parallèlement les composés intermédiaires en molécules paraffiniques qui favorisent l'obtention d'un bon indice de viscosité de l'huile finale.

A la fin de ces étapes de séparation des composés légers, le CO_2 est recyclé (15) soit par pompage, soit par compression et renvoyé dans la colonne de mise en contact à contre-courant (1).

Au pied de la colonne (7), on récupère une fraction qui contient les composés intermédiaires majoritairement paraffiniques. Cette fraction est soumise à une opération de filtration monophasique (16) des composés intermédiaires, afin de retenir les métaux et les asphaltènes. Cette filtration est généralement une opération de filtration tangentielle dont les conditions opératoires seront fixées par l'étape précédente. La pression est généralement de 150 à 200 bars, et la température de 60 à 120°C .

La pression transmembranaire a une valeur généralement comprise entre 1 et 10 bars. La membrane utilisée est une membrane de microfiltration ou d'ultrafiltration, préférablement une membrane minérale dont le seuil de coupure est de préférence de 50 kD à 300 kD. Comme dans toute opération de filtration, le flux de filtrat va varier au fur et à mesure de la concentration recherchée.

Le perméat obtenu (17), qui est purifié des métaux polluants contenus initialement, est dirigé vers une opération de nanofiltration (18).

5 Le rétentat (19) obtenu lors de l'opération de filtration monophasique de la fraction contenant les composés intermédiaires, décrite ci-dessus, est soumis à une opération de filtration biphasique tangentielle ou bien frontale (20).

10 Eventuellement, les résidus lourds de décantation en provenance de la colonne (1) prélevés en (6) sont ajoutés (21) à ce rétentat de la filtration monophasique.

15 Cette opération s'effectue avec les mêmes membranes que précédemment. Afin de pouvoir concentrer le plus possible le résidu précédent, sans être limité par le volume mort de l'appareil, il est impératif de continuer à filtrer un mélange biphasique dont la phase majoritaire est le CO₂.

20 De ce fait, cette opération de filtration biphasique doit être précédée d'une addition (22) de CO₂ en excès pour conduire aux deux phases en présence au niveau de la membrane à savoir : la phase constituée du CO₂ supercritique (ou éventuellement liquide) et la phase constituée du mélange huile, polluants, composés
25 lourds et éventuellement CO₂ dissous. Cette seconde phase peut prendre un aspect bitumineux ou purement solide lorsque toute l'huile présente a été évacuée et l'on obtient alors un résidu ultime sec.

30 Le rôle de la phase CO₂ est de constituer un milieu suffisamment dense pour véhiculer la deuxième phase constituée essentiellement d'huile et de polluants au début de la filtration ou de polluants sous forme essentiellement solide à la fin de la filtration.

De plus, pour que le mélange des deux phases soit aisément pompable, dans le but d'atteindre une vitesse tangentielle de 3 à 6 m.s⁻¹ dans la membrane, il faut que les masses volumiques de l'une et
5 de l'autre soient suffisamment proches.

On sait que la vitesse de chute d'une particule dans un fluide suit la loi de stokes et fait intervenir la différence des masses volumiques. La vitesse relative de la particule par rapport au fluide
10 ou liquide en mouvement s'annule lorsque les masses volumiques tendent à s'égaliser. On note donc que l'entraînement de particules de type métallique ne peut avoir lieu que dans un fluide relativement dense et non pas dans un gaz. On peut donc alors soit diminuer la
15 température ou bien de préférence augmenter la pression afin d'atteindre une masse volumique du CO₂ proche de 700 à 800 kg.m⁻³, correspondant, par exemple, à des conditions opératoires de 150 bars et 40°C ou bien 350 bars et 120°C.

Cette étape permet de concentrer un résidu,
20 généralement jusqu'à un facteur de 10 à 100 et de préférence de 20 à 60. La viscosité du rétentat peut s'élever jusqu'à des valeurs de l'ordre de 60 mPa.s ; en contre partie le débit diminue jusqu'à des valeurs
25 de 3 à 5 kg.h⁻¹.m⁻².

On obtient, d'une part, un résidu (23), fortement visqueux de type bitumineux et, d'autre part, un perméat final du type « Bright stock » (24) d'une viscosité supérieure à 120 cSt.

30 Le résidu (23) est ensuite détendu (40) afin de séparer le CO₂ inclus en vue de son recyclage vers la colonne (4) par les canalisations (42) et (15).

Ce Bright Stock (24) peut subir un traitement de décoloration par adsorption (37) sur des

terres activées dont le but est de piéger les composés polaires, oxygénés ou soufrés.

La fluidification du Bright Stock par le CO₂ dissous est bénéfique du point de vue énergétique par la diminution des pertes de charge dans le lit d'adsorbant. De même, le « Bright Stock » (24) éventuellement traité par adsorption (37) est détendu (41) afin d'en séparer le CO₂ inclus qui est recyclé vers la colonne (4) par les canalisations (43) et (15).

Le perméat en provenance de l'étape de filtration monophasique (17) est soumis à une nanofiltration (18) des composés intermédiaires, afin de les séparer en fonction de leur masse molaire moyenne allant de 200 à 600 g.mol⁻¹.

Cette étape s'effectue dans les conditions opératoires de la filtration monophasique (16), c'est-à-dire généralement de 150 à 200 bars et de 60 à 120°C, à l'aide d'une membrane dont le seuil de coupure est proche de 400 g.mol⁻¹, de préférence une membrane minérale. La pression transmembranaire est comprise entre 5 et 50 bars. Les composés les plus lourds seront majoritairement retenus par la membrane. Ces composés sont aussi ceux dont la température d'ébullition est la plus élevée. Ils correspondent aux coupes pétrolières obtenues traditionnellement par distillation dont la viscosité est la plus élevée. Cette étape permet donc d'obtenir une fraction de moyenne viscosité (25), classiquement de l'ordre de 50 à 80 cSt à 40°C, et une fraction plus fluide (26) dont la viscosité est plus faible de l'ordre de 20 cSt à 40°C.

Du fait de la petite taille des pores des membranes en question, le débit de perméat est relativement faible, de l'ordre de 0,5 à 2 kg.h⁻¹.m⁻².

Les fractions de moyenne viscosité (25) et de faible viscosité (26) obtenues à l'issue de l'étape de nanofiltration (18), sont soumises à une opération de raffinage, de type adsorption sur des terres
5 activées, ou de type hydrogénation catalytique (en 27, respectivement 28) ou hydrorafinage en milieu H_2/CO_2 , l'hydrogène étant amené respectivement par les canalisations (29) et (30) dans les réacteurs d'hydrogénation catalytique (27) et (28).

10 Cette étape s'effectue si possible dans des conditions opératoires proches de celles utilisées lors de l'opération de filtration monophasique, c'est-à-dire de 150 à 200 bars et de 60 à 120°C.

Toutefois, il peut être impératif d'ajuster
15 ces valeurs afin d'optimiser la cinétique chimique ou afin de favoriser la solubilisation de l'hydrogène dans des proportions compatibles avec les besoins réactionnels.

Ces réactions catalysées peuvent avoir lieu
20 en lit fixe, c'est-à-dire le catalyseur est fixé sur un support immobile ou en lit mobile, c'est-à-dire que le catalyseur est fixé sur des particules mobiles, mises en mouvement par la phase liquide ou bien sur un support membranaire.

25 Dans ce cas, le milieu poreux sert aussi de diffuseur à l'hydrogène ou au mélangeur CO_2 et H_2 . Dans tous les cas, le milieu liquide est fluidifié par le CO_2 dissous. Les catalyseurs et supports utilisés dans cette étape sont connus de l'homme du métier et ne
30 seront pas décrits de manière plus détaillée, à titre d'exemple on peut citer : Ni, Mo, Pt, Ag, etc., fixés sur des particules de SiO_2 , Al_2O_3 , et autres céramiques.

Les fines de catalyseur en provenance des opérations d'hydrorafinage sont ensuite séparées.

Cette séparation est incontournable dans le cas de réactions catalytiques en lit fluidisé.

En revanche, même en lit fixe, les phénomènes d'abrasion provoquent une mise en suspension
5 des particules qu'il est important de séparer de la phase huile. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour l'étape précédente, préférablement de 150 à 200 bars et de 60 à 120°C. Cette séparation (31, 32) peut être éventuellement suivie par une séparation par
10 filtration biphasique analogue à celle décrite ci-dessus.

Les rétentats (33, 34) issus des deux opérations de filtration (31, 32) de fines de catalyseur sont recyclées vers les opérations
15 d'hydrorafinage (27, 28).

Les perméats obtenus respectivement par filtration du produit d'hydrorafinage de la fraction de moyenne viscosité (25) et par filtration du produit d'hydrorafinage de la fraction de faible viscosité
20 (26) sont récupérés respectivement sous la forme d'une huile raffinée de viscosité de 50 à 80 cSt (35) et d'une huile raffinée de viscosité d'environ 20 cSt (36).

De manière analogue au résidu (23) et au
25 « Bright Stock » (24) (éventuellement traité par adsorption en (37)), les huiles raffinées (35) et (36) sont détendues respectivement dans les séparateurs (38) et (39) et le CO₂ est recyclé vers la colonne (4) par les canalisations (44), (45) et (15).

30 Le procédé selon l'invention va maintenant être illustré par l'exemple suivant, donné à titre illustratif et non limitatif.

Exemple

Dans cet exemple, on traite une huile
usagée paraffinique désessenciée, c'est-à-dire ayant
5 subi au préalable une opération d'extraction en colonne
à contre-courant, que l'on peut considérer comme
standard. Les caractéristiques analytiques de cette
huile sont regroupées dans les tableaux I, II et III,
ci-dessous. En particulier, la viscosité de cette huile
10 à 40°C est de 57 cSt pour une masse molaire moyenne de
426 g.mol⁻¹ et sa teneur totale en métaux, provenant de
l'usure des moteurs et des additifs est proche de
5 000 ppm.

15

Tableau I

| Caractéristiques physico-chimiques | |
|--|--------|
| Densité 15/4 | 0,8895 |
| Viscosité à 40°C (cSt) | 56,75 |
| Viscosité à 100°C (cSt) | 9,25 |
| Indice de viscosité | 144 |
| Pt éclair (°C) | 210 |
| Soufre (% poids) | 0,816 |
| Azote (ppm) | 947 |
| Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) | 426 |
| Carbone aromatique (% poids) | 15,76 |
| Carbone paraffinique (% poids) | 68,93 |
| Carbone naphténique (% poids) | 15,31 |

Tableau II

| Distillation simulée | |
|----------------------|------------------|
| % poids distillé | Température (°C) |
| Pt initial | 150 |
| 5 % | 223 |
| 10 % | 316 |
| 20 % | 383 |
| 30 % | 409 |
| 40 % | 425 |
| 50 % | 439 |
| 60 % | 452 |
| 70 % | 467 |
| 80 % | 488 |
| 90 % | 523 |
| 95 % | 556 |
| Pt final | 609 |

Tableau III

| Métaux (ppm) | |
|--------------|-------|
| Ba | 22 |
| Ca | 2 082 |
| Mg | 311 |
| B | 59 |
| Zn | 974 |
| P | 798 |
| Fe | 81 |
| Cr | 3 |
| Al | 14 |
| Cu | 23 |
| Sn | 3 |
| Pb | 312 |
| V | 0 |
| Mo | 11 |
| Si | 22 |
| Na | 68 |
| Ni | 1 |
| Ti | 2 |
| Ag | 0 |

Cette huile est traitée par une opération
 5 de filtration monophasique dans les conditions
 suivantes :

- pression de CO_2 = 150 bars ;
- pression transmembranaire = 5 bars ;
- température = 120°C ;
- 10 - membrane d'ultrafiltration de seuil de
 coupure 300 kD en matériau $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$.

En particulier, le flux de filtrat initial
 à l'équilibre est proche de $55 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et lorsque le
 facteur de concentration est de l'ordre de 10, le débit

de filtrat descend à une valeur proche de $10 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (voir aussi figure 2).

Le tableau IV indique les concentrations en métaux dans l'alimentation et le perméat et montre la diminution de la teneur en métaux et l'abaissement de la viscosité après l'opération de filtration.

Tableau IV

| Composés | Alimentation | Perméat | Rétention |
|--------------------|--------------|---------|-----------|
| | (ppm) | (ppm) | (%) |
| Zn | 1 172 | 4 | 99,66 |
| Fe | 90 | 12 | 86,67 |
| Cu | 30 | < 0,1 | 99,67 |
| Cr | 1 | 0,1 | 90,00 |
| Visc (à 40°C, cSt) | 63,4 | 32,4 | |

10

On note que le perméat obtenu est purifié des métaux polluants contenus initialement.

L'huile précédente est traitée dans une opération de filtration biphasique dans les conditions suivantes :

- pression CO_2 = 150 bars ;
- pression transmembranaire = 2 bars ;
- température = 120°C ;
- membranes : identiques à celles de la filtration monophasique.

20

On a indiqué sur la figure 2, l'évolution de la densité de flux D ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) (en traits pointillés) et de la viscosité (mPa.s) (en trait plein) en fonction du facteur de concentration F_{cv} au cours d'une opération de concentration de l'huile usagée décrite dans les tableaux I à III, cette opération de concentration comprenant d'abord une opération de

25

filtration monophasique jusqu'à un Fcv de 10 (à gauche de la verticale en trait mixte) et une densité de flux de $10 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (à droite de la verticale en trait mixte).

- 5 On constate que l'on concentre le résidu jusqu'à une valeur de l'ordre de 60 et que en contrepartie le débit diminue jusqu'à des valeurs proches de $2,5 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une huile
comprenant essentiellement une étape initiale de mise
5 en contact de ladite huile avec un fluide à l'état
supercritique, afin de séparer une fraction légère, une
fraction lourde, et une fraction intermédiaire
majoritaire ; puis le traitement de ladite fraction
intermédiaire dans des étapes de séparation et/ou de
10 réaction, lesdites étapes étant toutes réalisées en
présence dudit fluide à l'état supercritique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans
lequel l'ensemble du procédé, comprenant l'étape
initiale et les étapes de traitement ultérieures, est
15 réalisé dans les mêmes conditions opératoires.

3. Procédé selon la revendication 2, dans
lequel l'étape initiale de mise en contact est une
étape d'extraction fluide à l'état
supercritique - liquide.

20 4. Procédé selon la revendication 3, dans
lequel ladite extraction fluide à l'état
supercritique - liquide est réalisée dans une colonne à
contre courant.

5. Procédé selon la revendication 1, dans
25 lequel la fraction intermédiaire est tout d'abord
traitée par filtration tangentielle monophasique.

6. Procédé selon la revendication 5, dans
lequel le rétentat issu de ladite filtration
tangentielle monophasique est soumis à une filtration
30 biphasique après addition de fluide à l'état
supercritique en excès moyennant quoi on obtient en
tant que concentrat, un résidu très visqueux ou solide,
et en tant que perméat un liquide de forte viscosité
purifié.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ledit résidu et ledit perméat sont soumis à une détente afin de séparer le fluide qu'ils contiennent en vue de son recyclage vers l'étape initiale.

5 8. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le perméat issu de ladite filtration tangentielle monophasique qui comprend essentiellement les composés intermédiaires de l'huile, est soumis à une opération de nanofiltration.

10 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le rétentat et le perméat issus de l'opération de nanofiltration, comprenant respectivement essentiellement les composés de moyenne viscosité et les composés de faible viscosité, sont soumis à une
15 opération de purification comprenant, par exemple, un traitement catalytique ou une adsorption sur des particules solides.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit traitement catalytique est une
20 hydrogénation catalytique ou hydrosolubilisation.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, dans lequel à l'issue du traitement catalytique, le catalyseur est séparé par
filtration.

25 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le rétentat issu de la filtration est recyclé avec le catalyseur vers le traitement catalytique et le perméat formé d'une huile raffinée de faible ou de moyenne viscosité est recueilli.

30 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel lesdites huiles raffinées sont soumises à une détente afin de séparer le fluide qu'elles contiennent en vue de son recyclage vers l'étape initiale.

14. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la fraction lourde est récupérée par décantation, précipitation au fond de la colonne et évacuée.

5 15. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fraction légère extraite de l'huile est traitée par des détentes successives pour séparer les composés légers de l'huile, et le fluide récupéré est recyclé vers l'étape initiale du procédé.

10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel ladite huile est choisie parmi les huiles organiques et minérales.

15 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel ladite huile est choisie parmi les huiles organiques végétales et animales.

20 18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel lesdites huiles organiques végétales sont choisies parmi les huiles triglycéridiques, telles que l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile de colza, l'huile de maïs, l'huile d'olive, l'huile de coprah, l'huile de palme ; et les huiles non triglycéridiques, telles que l'huile de jojoba.

25 19. Procédé selon la revendication 17, dans lequel lesdites huiles animales sont choisies parmi les huiles de poissons, les huiles de mammifères marins, et les huiles de mammifères terrestres, tels que les huiles de bœuf, de porc ou de mouton.

30 20. Procédé selon la revendication 16, dans lequel ladite huile est une huile minérale comprenant des produits pétroliers.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel ladite huile est une huile moteur usagée.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel ledit fluide

supercritique est choisi parmi le CO_2 , le N_2O , et le SF_6 supercritiques.

23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel on ajoute au moins un composé solvant dans le
5 fluide supercritique.

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel ledit composé solvant est choisi parmi les alcools de 1 à 5 atomes de carbone, les cétones telles que l'acétone, les alcanes de 1 à 5 atomes de carbone,
10 les alcènes de 2 à 5 atomes de carbone, les composés aromatiques de 6 à 10 atomes de carbone et tous les composés miscibles à la solution de liquide sous pression constituée par l'huile et le fluide supercritique.

1/2

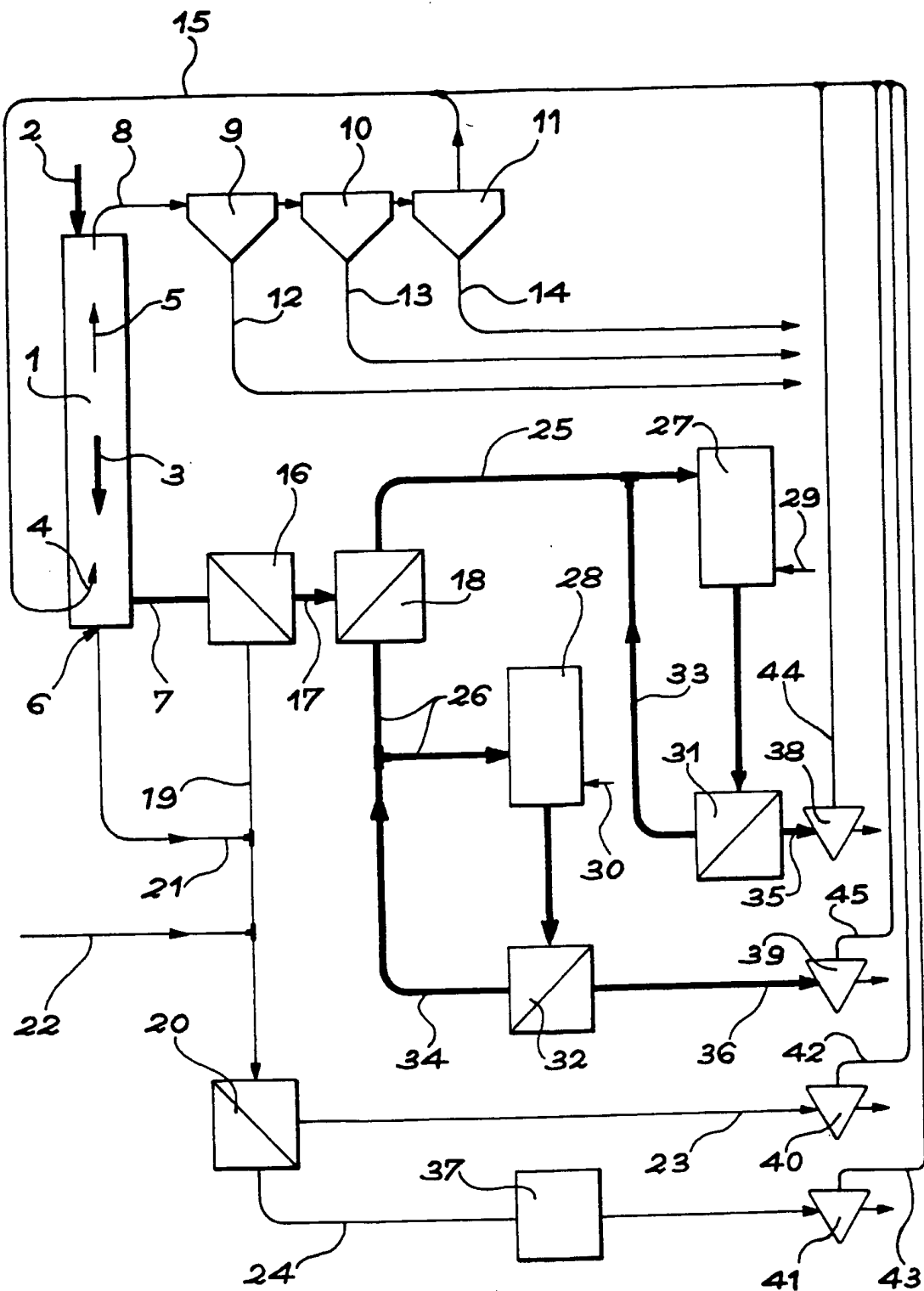


FIG. 1

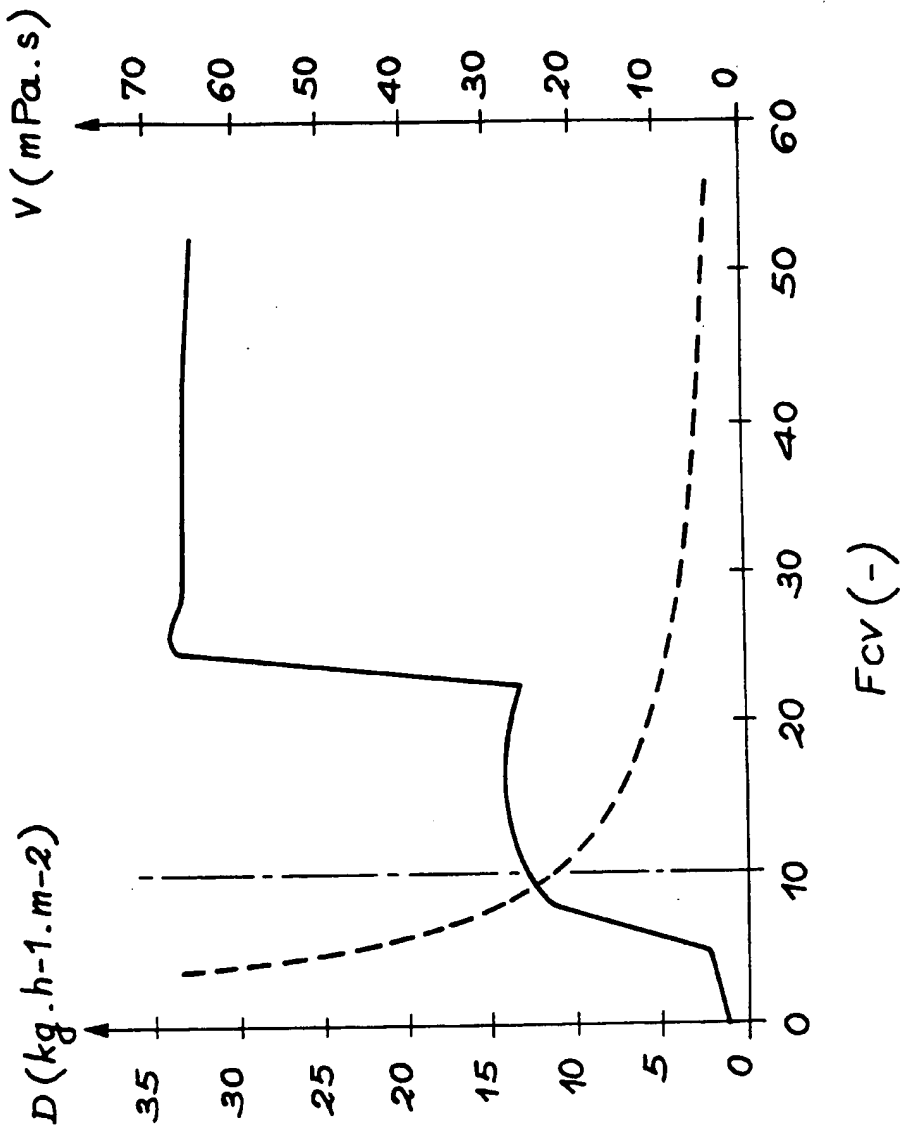


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/00508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M175/00 C10M175/02 C11B1/10 C11B3/00 C11B7/00
B01D11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10M C11B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 198733 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1987-232797 XP002000861 & JP 62 158223 A (SHINNENRYOYU KAIHATSU GIJUTSU), 14 July 1987 (1987-07-14) abstract; figure 1 | 1,3-5,22 |
| A | WO 98 46337 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE ;SCHRIVE LUC (FR); PERRE CHRISTIAN () 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application the whole document | 1,2,5-7, 16-22 |
| A | GB 2 032 789 A (KRUPP GMBH) 14 May 1980 (1980-05-14) the whole document | 1,3,15, 17,22 |

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2000

Date of mailing of the international search report

27/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: national Application No
PCT/FR 00/00508

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 3 969 196 A (ZOSEL KURT) 13 July 1976 (1976-07-13) figure 5 --- | 1, 15, 22 |
| A | WO 96 18445 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE ;SARRADE STEPHANE (FR); CARLES MAURI) 20 June 1996 (1996-06-20) the whole document --- | 1-8, 16-19, 22 |
| A | WO 93 22022 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;SEPAREX SA (FR); NICLOUD ROGER MARC (FR);) 11 November 1993 (1993-11-11) the whole document --- | 1 |
| A | WO 91 18067 A (PROCTER & GAMBLE) 28 November 1991 (1991-11-28) claims 1, 3, 6; figures 1, 2 --- | 1, 17-19, 22-24 |
| A | WO 98 32819 A (PERRUT MICHEL ;MAJEWSKI WIESLAW (FR); BREIVIK HARALD (NO); NORSK H) 30 July 1998 (1998-07-30) the whole document --- | 1, 3, 4, 15-19, 22-24 |
| A | EP 0 055 492 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 7 July 1982 (1982-07-07) the whole document ----- | 1, 9, 10, 13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/FR 00/00508

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| JP 62158223 A | 14-07-1987 | JP 1809082 C | 10-12-1993 |
| | | JP 5013932 B | 23-02-1993 |
| WO 9846337 A | 22-10-1998 | FR 2761899 A | 16-10-1998 |
| | | GB 2337211 A | 17-11-1999 |
| | | NO 995053 A | 16-11-1999 |
| GB 2032789 A | 14-05-1980 | DE 2843920 A | 10-04-1980 |
| | | BE 879145 A | 01-02-1980 |
| | | FR 2438681 A | 09-05-1980 |
| | | IT 1125436 B | 14-05-1986 |
| | | JP 55052393 A | 16-04-1980 |
| | | NL 7907094 A | 11-04-1980 |
| US 3969196 A | 13-07-1976 | BE 646641 A | 16-10-1964 |
| | | DE 1493190 A | 18-09-1969 |
| | | FR 1390751 A | 18-06-1965 |
| | | GB 1057911 A | |
| | | JP 54010539 B | 08-05-1979 |
| | | NL 6404125 A, B | 19-10-1964 |
| | | SE 322509 B | 13-04-1970 |
| | | CH 441232 A | 15-01-1968 |
| | | IL 22168 A | 25-01-1968 |
| WO 9618445 A | 20-06-1996 | FR 2727873 A | 14-06-1996 |
| | | DE 69512679 D | 11-11-1999 |
| | | DE 69512679 T | 31-05-2000 |
| | | EP 0797472 A | 01-10-1997 |
| | | ES 2139955 T | 16-02-2000 |
| | | FI 972365 A | 04-06-1997 |
| | | JP 11511688 T | 12-10-1999 |
| | | NO 972693 A | 08-08-1997 |
| | | US 5961835 A | 05-10-1999 |
| WO 9322022 A | 11-11-1993 | FR 2690630 A | 05-11-1993 |
| | | FR 2694208 A | 04-02-1994 |
| | | FR 2704158 A | 28-10-1994 |
| | | CA 2111084 A | 11-11-1993 |
| | | DE 69323382 D | 18-03-1999 |
| | | DE 69323382 T | 10-06-1999 |
| | | EP 0592646 A | 20-04-1994 |
| | | ES 2130262 T | 01-07-1999 |
| | | JP 7500771 T | 26-01-1995 |
| | | NO 934830 A | 25-02-1994 |
| | | US 5422007 A | 06-06-1995 |
| WO 9118067 A | 28-11-1991 | US 5104587 A | 14-04-1992 |
| | | AT 130024 T | 15-11-1995 |
| | | AU 661821 B | 10-08-1995 |
| | | AU 7880391 A | 10-12-1991 |
| | | CA 2081018 A, C | 17-11-1991 |
| | | DE 69114495 D | 14-12-1995 |
| | | DE 69114495 T | 02-05-1996 |
| | | EP 0533697 A | 31-03-1993 |
| | | FI 925151 A | 12-11-1992 |
| | | MX 172451 B | 16-12-1993 |
| | | PT 97695 A | 28-02-1992 |
| | | TR 25301 A | 01-01-1993 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00508

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| WO 9832819 A | 30-07-1998 | AU 6006598 A CN 1246142 T EP 0968264 A NO 993564 A | 18-08-1998 01-03-2000 05-01-2000 17-09-1999 |
| EP 0055492 A | 07-07-1982 | BR 8108414 A CA 1157414 A ES 508306 D ES 8300351 A JP 57164195 A NO 814488 A | 13-10-1982 22-11-1983 01-11-1982 16-01-1983 08-10-1982 01-07-1982 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derrière Internationale No
PCT/FR 00/00508

| | | |
|---|--|--|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C10M175/00 C10M175/02 C11B1/10 C11B3/00 C11B7/00 B01D11/04 | | |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C10M C11B B01D | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 198733 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1987-232797 XP002000861 & JP 62 158223 A (SHINNENRYOYU KAIHATSU GIJUTSU), 14 juillet 1987 (1987-07-14) abrégé; figure 1 | 1,3-5,22 |
| A | WO 98 46337 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE ;SCHRIVE LUC (FR); PERRE CHRISTIAN () 22 octobre 1998 (1998-10-22) cité dans la demande le document en entier | 1,2,5-7, 16-22 |
| A | GB 2 032 789 A (KRUPP GMBH) 14 mai 1980 (1980-05-14) le document en entier | 1,3,15, 17,22 |
| -/-- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 16 juin 2000 | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27/06/2000 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé De La Morinerie, B |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don n° Internationale No
PCT/FR 00/00508

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | US 3 969 196 A (ZOSEL KURT) 13 juillet 1976 (1976-07-13) figure 5 ---- | 1,15,22 |
| A | WO 96 18445 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE ;SARRADE STEPHANE (FR); CARLES MAURI) 20 juin 1996 (1996-06-20) le document en entier ---- | 1-8, 16-19,22 |
| A | WO 93 22022 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;SEPARX SA (FR); NICOD ROGER MARC (FR);) 11 novembre 1993 (1993-11-11) le document en entier ---- | 1 |
| A | WO 91 18067 A (PROCTER & GAMBLE) 28 novembre 1991 (1991-11-28) revendications 1,3,6; figures 1,2 ---- | 1,17-19, 22-24 |
| A | WO 98 32819 A (PERRUT MICHEL ;MAJEWSKI WIESLAW (FR); BREIVIK HARALD (NO); NORSK H) 30 juillet 1998 (1998-07-30) le document en entier ---- | 1,3,4, 15-19, 22-24 |
| A | EP 0 055 492 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 7 juillet 1982 (1982-07-07) le document en entier ----- | 1,9,10, 13 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. : Internationale No
PCT/FR 00/00508

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| JP 62158223 A | 14-07-1987 | JP 1809082 C | 10-12-1993 |
| | | JP 5013932 B | 23-02-1993 |
| WO 9846337 A | 22-10-1998 | FR 2761899 A | 16-10-1998 |
| | | GB 2337211 A | 17-11-1999 |
| | | NO 995053 A | 16-11-1999 |
| GB 2032789 A | 14-05-1980 | DE 2843920 A | 10-04-1980 |
| | | BE 879145 A | 01-02-1980 |
| | | FR 2438681 A | 09-05-1980 |
| | | IT 1125436 B | 14-05-1986 |
| | | JP 55052393 A | 16-04-1980 |
| | | NL 7907094 A | 11-04-1980 |
| US 3969196 A | 13-07-1976 | BE 646641 A | 16-10-1964 |
| | | DE 1493190 A | 18-09-1969 |
| | | FR 1390751 A | 18-06-1965 |
| | | GB 1057911 A | |
| | | JP 54010539 B | 08-05-1979 |
| | | NL 6404125 A, B | 19-10-1964 |
| | | SE 322509 B | 13-04-1970 |
| | | CH 441232 A | 15-01-1968 |
| WO 9618445 A | 20-06-1996 | IL 22168 A | 25-01-1968 |
| | | FR 2727873 A | 14-06-1996 |
| | | DE 69512679 D | 11-11-1999 |
| | | DE 69512679 T | 31-05-2000 |
| | | EP 0797472 A | 01-10-1997 |
| | | ES 2139955 T | 16-02-2000 |
| | | FI 972365 A | 04-06-1997 |
| | | JP 11511688 T | 12-10-1999 |
| | | NO 972693 A | 08-08-1997 |
| | | US 5961835 A | 05-10-1999 |
| WO 9322022 A | 11-11-1993 | FR 2690630 A | 05-11-1993 |
| | | FR 2694208 A | 04-02-1994 |
| | | FR 2704158 A | 28-10-1994 |
| | | CA 2111084 A | 11-11-1993 |
| | | DE 69323382 D | 18-03-1999 |
| | | DE 69323382 T | 10-06-1999 |
| | | EP 0592646 A | 20-04-1994 |
| | | ES 2130262 T | 01-07-1999 |
| | | JP 7500771 T | 26-01-1995 |
| | | NO 934830 A | 25-02-1994 |
| | | US 5422007 A | 06-06-1995 |
| WO 9118067 A | 28-11-1991 | FR 2690630 A | 05-11-1993 |
| | | FR 2694208 A | 04-02-1994 |
| | | FR 2704158 A | 28-10-1994 |
| | | CA 2111084 A | 11-11-1993 |
| | | DE 69323382 D | 18-03-1999 |
| | | DE 69323382 T | 10-06-1999 |
| | | EP 0592646 A | 20-04-1994 |
| | | ES 2130262 T | 01-07-1999 |
| | | JP 7500771 T | 26-01-1995 |
| | | NO 934830 A | 25-02-1994 |
| | | US 5422007 A | 06-06-1995 |
| | | US 5104587 A | 14-04-1992 |
| | | AT 130024 T | 15-11-1995 |
| | | AU 661821 B | 10-08-1995 |
| | | AU 7880391 A | 10-12-1991 |
| | | CA 2081018 A, C | 17-11-1991 |
| | | DE 69114495 D | 14-12-1995 |
| | | DE 69114495 T | 02-05-1996 |
| | | EP 0533697 A | 31-03-1993 |
| | | FI 925151 A | 12-11-1992 |
| | | MX 172451 B | 16-12-1993 |
| | | PT 97695 A | 28-02-1992 |
| | | TR 25301 A | 01-01-1993 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem > Internationale No

PCT/FR 00/00508

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9832819 A | 30-07-1998 | AU 6006598 A | 18-08-1998 |
| | | CN 1246142 T | 01-03-2000 |
| | | EP 0968264 A | 05-01-2000 |
| | | NO 993564 A | 17-09-1999 |
| EP 0055492 A | 07-07-1982 | BR 8108414 A | 13-10-1982 |
| | | CA 1157414 A | 22-11-1983 |
| | | ES 508306 D | 01-11-1982 |
| | | ES 8300351 A | 16-01-1983 |
| | | JP 57164195 A | 08-10-1982 |
| | | NO 814488 A | 01-07-1982 |